第37講

4　弱酸(弱塩基)を使用する中和と平衡

(3)　塩の加水分解平衡

弱酸HAに強塩基NaOHを滴下していく中和滴定で考える。

中和点では，弱酸は全て反応して塩NaAに変化している。よって中和点ではNaA水溶液になっている。

塩で学んだように(→2(3))弱酸由来の塩は加水分解を起こしている。

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

このとき，平衡定数Kは

$$K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

となる。水の濃度は一定とみなすことができるため，

$$K[H_2O] = \underset{\text{加水分解定数}}{K_h} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

加水分解度をhとおくと

$$K_h = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h} \fallingdotseq Ch^2$$

	A^-	+	H_2O	⇄	HA	+	OH^- (mol/L)
前	C		―		0		0
量	$-Ch$				$+Ch$		$+Ch$
後	$C(1-h)$				Ch		Ch

となる。(通常hは1に比べて極めて小さいため，近似してよい)

また，

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

となるため，

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{CK_w}{K_a}}$$

となる。

☆　酸や塩基の平衡は入試で大きな差になる一つである。公式をすらすら使えるように練習しておこう。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第37講　演習問題

10

〔Ⅰ〕 次の文章を読み，問1～問5に答えよ。ただし，$\log_{10}2 = 0.30$，$\log_{10}3 = 0.47$とする。

酢酸に水を加えて，モル濃度c(mol/L)になるように調製した。酢酸は，水溶液中で電離し，次のような平衡が成立する。$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$

平衡状態での各成分のモル濃度を$[CH_3COOH]$，$[CH_3COO^-]$，$[H^+]$とすると，酢酸の電離定数K_aは［ア］となる。電離度をαとすると，cとαを用いて，$[CH_3COOH]$＝［イ］(mol/L)，$[CH_3COO^-]$＝［ウ］(mol/L)，$[H^+]$＝［エ］，K_a＝［オ］(mol/L)となる。酢酸は弱酸なので，電離度αは1よりも非常に小さく，K_a＝［カ］(mol/L)と近似される。

次に，この酢酸水溶液10mLに指示薬フェノールフタレイン溶液を2～3滴加え，0.20mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。水酸化ナトリウム水溶液15mLを滴下したところ，水溶液が赤く変色した。

問1　［ア］～［カ］に入る適切な式を記入せよ。

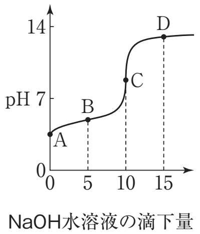
問2　酢酸水溶液のモル濃度を求めよ。

問3　電離度$\alpha = 1.00 \times 10^{-2}$として，電離定数$K_a$の値を有効数字2桁で求めよ。

問4　滴定前の酢酸水溶液のpHを有効数字2桁で求めよ。

問5　中和点におけるpHを有効数字2桁で求めよ。
　　ただし，水のイオン積$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$(mol/L)^{2}とする。

〔Ⅱ〕 次の文章を読んで，後の問いに答えよ。必要であれば，次の値を用いよ。$\sqrt{2.8} = 1.7$，$\log 2.8 = 0.45$，$\log 1.7 = 0.23$，$\log 2.0 = 0.30$



右図は，0.10mol/L酢酸水溶液10mLに0.10mol/L水酸化ナトリウム水溶液を滴下し，pHを測定した結果である。この実験条件下での酢酸の電離定数K_aを2.8×10^{-5}mol/Lとする。全て有効数字2桁で答えよ。

問1　点A(0.10mol/L酢酸水溶液)のpHを答えよ。ただし，このときの酢酸の電離度は1に比べて非常に小さいものとする。

問2　点BのpHを答えよ。

問3　点CのpHを答えよ。

問4　点DのpHを答えよ。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

〔Ⅲ〕 生物の細胞内では，さまざまな化合物の緩衝作用により，pHが中性付近に保たれている。リン酸二水素塩とリン酸一水素塩の組み合わせもその一例である。以下では，これらのリン酸塩の25°Cにおける電離平衡と緩衝作用について考えよう。リン酸は水中で次のように3段階で電離する。

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \quad (1)\quad K_1 = 7.5\times10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \quad (2)\quad K_2 = 6.2\times10^{-8}\,\mathrm{mol/L}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \quad (3)\quad K_3 = 2.1\times10^{-13}\,\mathrm{mol/L}$$

K_1，K_2，K_3はそれぞれ(1)，(2)，(3)式の平衡定数である。また，水のイオン積をK_w（$=1.0\times10^{-14}(\mathrm{mol/L})^2$）とする。

はじめに，0.10 mol/LのNaH_2PO_4水溶液の平衡について考える。この塩は水中で完全に電離する。生じた$H_2PO_4^-$イオンに関しては，(2)式の平衡の他に次の平衡が存在する。

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^- \quad (4)$$

この平衡において，水のモル濃度$[H_2O]$（mol/L）は一定とみなせるため，(4)式の平衡定数K_4は，$H_2PO_4^-$，H_3PO_4，OH^-のモル濃度を用いて，

$$K_4 = \frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]} = \boxed{\text{A}}$$

と表される。K_2とK_4の値の比較から，この水溶液は［ア］性を示すことがわかる。

次に，0.10 mol/LのNa_2HPO_4水溶液の平衡について考える。この塩も水中で完全に電離する。ここで生じたHPO_4^{2-}イオンに関しても，(3)式の平衡の他に次の平衡が存在する。

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^- \quad (5)$$

(5)式の平衡定数K_5は，

$$K_5 = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \boxed{\text{B}}$$

と表される。K_3とK_5の値の比較から，この水溶液は［イ］性を示すことがわかる。

問　［ア］［イ］にあてはまる語句，［A］［B］にあてはまる数式をK_1，K_2，K_3，K_wを用いて記せ。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第37講　確認テスト

1　アンモニア水溶液中では次の電離平衡反応の式が成り立ち，その平衡定数は $K_b = 4.0 \times 10^{-5}$ mol/L とする。

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

ただし，水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol/L)^2 とする。

0.10 mol/L 塩化アンモニウム水溶液の pH として，最も近い数値はいくつか。次の㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　5.0　　㋑　5.3　　㋒　5.8　　㋓　6.3

2　**1**の加水分解反応を示す塩に関する正しい記述を，次の㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　塩の加水分解で生成する弱塩基の塩基性が弱いほど，塩の加水分解度は大きくなり，塩の水溶液の水素イオン濃度は高くなる。

㋑　塩の加水分解で生成する弱塩基の塩基性が弱いほど，塩の加水分解度は大きくなり，塩の水溶液の水素イオン濃度は低くなる。

㋒　塩の加水分解で生成する弱塩基の塩基性が弱いほど，塩の加水分解度は小さくなり，塩の水溶液の水素イオン濃度は高くなる。

㋓　塩の加水分解で生成する弱塩基の塩基性が弱いほど，塩の加水分解度は小さくなり，塩の水溶液の水素イオン濃度は低くなる。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第37講　演習問題

10

〔Ⅰ〕 問１　ア　$\dfrac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$　イ　$C(1-\alpha)$

ウ　$C\alpha$　エ　$C\alpha$　オ　$\dfrac{C\alpha^2}{1-\alpha}$　カ　$C\alpha^2$

問２　0.30 mol/L

問３　3.0×10^{-5} mol/L

問４　2.5

問５　8.8

〔Ⅱ〕 問１　2.8

問２　4.6

問３　8.6

問４　12

〔Ⅲ〕 ア　酸　イ　塩基

A　$\dfrac{K_w}{K_1}$　B　$\dfrac{K_w}{K_2}$

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第37講　確認テスト

1　㋑　　2　㋐

【解説】

1　$[\mathrm{H^+}]=\sqrt{\dfrac{CK_\mathrm{w}}{K_\mathrm{b}}}$

$=\sqrt{\dfrac{0.1\times(1.0\times10^{-14})}{4.0\times10^{-5}}}$

$=5.0\times10^{-6}\,\mathrm{mol/L}$

$\mathrm{pH}=5+\log 2=\boxed{5.3}$

2　塩基性が弱いと，K_bが小さいので，$[\mathrm{H^+}]=\sqrt{\dfrac{CK_\mathrm{w}}{K_\mathrm{b}}}$は大きくなり，水素イオンが増加，すなわち加水分解度が大きくなっていることがわかる。

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。